# Das
# Verhalten der Organomagnesiumverbindungen gegen Alkylidenbasen und Hydramide.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

**Ludwig Leefhelm**
Apotheker aus Bremen.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1906.

ACAD.
IAGD.BAT.
BIBL.

Erlangen.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1906.

123

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Fester.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0040

# Theoretischer Teil.

Bis vor wenigen Jahren waren von Organometallen für synthetische Zwecke fast ausschließlich die Alkylverbindungen des Zinkes und des Quecksilbers, ferner die Natrium- und Kupferverbindungen der Acetylene im Gebrauch. Frankland fand im Jahre 1849, daß durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Oxalsäurediäthylester sich Oxysäuren bilden. Seit der Zeit beschäftigten sich eine große Reihe von Forschern wie Butlerow, Wagner, Beilstein mit den Zinkalkylen.

Im Laboratorium Lothar Meyers wurden im Jahre 1893 von H. Fleck[1]) Versuche mit organischen Magnesiumverbindungen zu Synthesen angestellt, allerdings mit geringem Erfolg. In der Literatur finden wir in einer Abhandlung von Hallwacks und Schaffarik[2]) 1858 schon die Magnesiumverbindungen erwähnt; seitdem ist aber nicht mehr darüber gearbeitet worden. Im Jahre 1890 beschäftigte sich Philipp Löhr[3]) eingehender mit den Organomagnesiumverbindungen und schuf sowohl über deren Zusammensetzung als auch deren charakteristischen Eigenschaften Klarheit. Er stellte das Magnesiumdimethyl, -diäthyl und -dipropyl $Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$ und $Mg(C_3H_7)_2$ als sehr reaktionsfähige Körper

[1]) Annalen der Chemie 276, 134 (1893).

[2]) Annalen der Chemie 109, 206.

[3]) Annalen der Chemie 261, 72 (1890).

dar, die zum Unterschiede von den analogen Zinkverbindungen sich aber als unschmelzbar, nicht flüchtig und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich erwiesen.

Als aber Grignard[1]) bei seinen Versuchen feststellte, daß die Magnesiumalkyle durch Produkte, welche bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Magnesium entstehen, ersetzt werden können, ist für die Organomagnesiumverbindungen ein breiter Weg zur Anwendung von Synthesen gebahnt worden.

Die Organomagnesiumverbindungen haben daher eine außerordentliche Bedeutung in der organischen Chemie, indem sie sich an eine große Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern, besonders solche mit der Gruppe C = O, anlagern. So führte z. B. die Kombination von Acetaldehyd mit Magnesiumjodmethyl zum Isopropylalkohol, von Aceton mit Magnesiumjodmethyl zum Trimethylkarbinol, von Äthylformanilid mit Phenylmagnesiumbromid zum Benzaldehyd.

Die nach Grignard benannte Reaktion verläuft in den meisten Fällen in ätherischer Lösung sehr leicht; dabei ist der Äther aber nicht als gewöhnliches Lösungsmittel zu betrachten, sondern der Verlauf der Reaktion ist ein komplizierterer als die einfache Gleichung:

$$R—Hal + Mg = R—Mg—Hal.$$

ausdrückt. Wäre diese Annahme richtig, dann könnte der Äther durch Benzol, Petroläther, Benzin etc. ersetzt werden. In diesen Lösungsmitteln tritt aber auch nach tagelangem Erwärmen keine Reaktion ein. Grignard sagte schon in seiner Dissertation[2]), daß nicht die Verbindung R—Mg—Hal. als Endprodukt anzusehen ist, sondern $R - Mg - Hal. (C_2H_5)_2 O$,

---

[1]) Grignard, Compt. rend. 130, 1322; 132, 336, 558, 560 etc.

[2]) Thèses sur les Combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur applications à des synthèses (L'Univ. de Lyon) 1901.

in der also Kristalläther vorhanden ist, weshalb Baeyer und Villiger[1]) die Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Hal. \\ MgR \end{matrix}$$

aufstellten, also Oxoniumverbindung annahmen.

W. Tschelinzeff[2]) versuchte nun die Reaktion in Benzol unter Zusatz einer Spur Äther zu erzielen und hatte Erfolg. Bei diesen Versuchen fielen die Magnesiumverbindungen ohne Kristalläther, aber mit denselben Eigenschaften der magnesiumorganischen Verbindungen aus, auf Grund dessen er behauptet, daß der Äther in der Grignardschen Reaktion die Rolle eines Katalysators spielt. Er stellte auch experimentell fest, daß der Äther auf Grund der Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen[3]) durch tertiäre Amine ersetzt werden könne.

In ähnlicher Weise wie die Sauerstoffverbindungen wirken auch die Stickstoffverbindungen auf die Organomagnesiumsalze ein. M. Busch[4]) bewies, daß durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen Addition an der Gruppe — CH = N — eintritt, auf welche Weise man von den Schiffschen Basen zu neuen sekundären Aminen kommt.

In vorliegender Arbeit soll nun zunächst über die Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydramide $\begin{matrix} — CH \\ — CH \\ — CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ < \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} N \\ N \\ \end{matrix}$ berichtet werden, bei denen die Gruppe — CH = N — also zweimal vertreten ist. Die Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, bestehen darin, daß 1 Molekül

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 35, 1201.

[2]) Daselbst 37, 3534.

[3]) Daselbst 37, 2081.

[4]) Daselbst 37, 2691; 38, 1763.

Hydramid mit 3 Molekülen Orgonamagnesiumsalz in ätherischer Lösung zusammen gegossen werden. Hierbei tritt Reaktion ein, die sich zuweilen schon durch Selbsterwärmung der Lösung, in einigen Fällen auch durch Auftreten von Färbungen oder Niederschlägen kundgiebt. Die Hauptreaktion tritt aber gewöhnlich erst nach dem Abdestillieren des Äthers ein und ist von heftiger Erwärmung begleitet. Das resultierende Produkt repräsentiert sich meistens als dicker, bräunlichgrüner Sirup, bei dessen Zersetzung mit Wasser sich die Base als Öl abscheidet, die dann durch Fraktionieren rein erhalten wird.

I. Abschnitt.

## A. Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydrobenzamid[1]).

Bei der Kombination von Organomagnesiumverbindungen der allgemeinen Formel R — Mg — Hal. mit Hydrobenzamid entstehen Additionsprodukte, die durch Wasser in der Weise eine Spaltung erleiden, daß primäre und sekundäre Basen nebeneinander in vorzüglicher Ausbeute resultieren.

Zunächst hatten wir erwartet, daß sich 2 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl an die beiden —CH=N— gruppen des Hydrobenzamids anlagern:

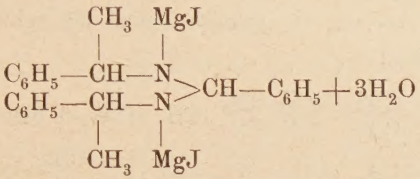
$$\begin{matrix} C_6H_5—CH=N \\ C_6H_5—CH=N \end{matrix}\!\!>CH—C_6H_5 + 2Mg\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5—CH—N \\ C_6H_5—CH—N \\ | \quad | \\ CH_3 \quad MgJ \end{matrix}\!\!>CH—C_6H_5.$$

Dieses Additionsprodukt sollte unter Mitwirkung von 3 Molekülen Wasser in 2 Moleküle Phenyläthylamin, 1 Molekül

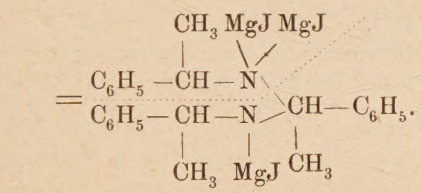
[1]) Laurent, Annalen der Chemie 21, 130.

Benzaldehyd und 2 Moleküle Jodmagnesiumhydroxyd zerfallen:

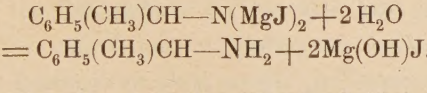


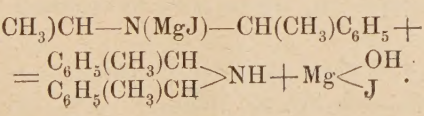
$$= 2C_6H_5(CH_3)CH{-}NH_2 + C_6H_5CHO + 2Mg{<}^{OH}_{J}.$$

Ich fand aber, daß die Synthese anders verläuft. Bei der Einwirkung von 3 Molekülen Magnesiumjodmethyl auf 1 Molekül Hydrobenzamid werden alle 3 Moleküle des ersteren in der Weise addiert, daß an jede —CH—gruppe ein Alkylrest, an das eine Stickstoffatom 2 — MgJ an das andere 1 — MgJ tritt:



Die Addition vollzieht sich unter Spaltung des Moleküls, wie es in obiger Gleichung durch die punktierte Linie angedeutet ist. Auf Zusatz von viel Wasser bilden sich nun unter stürmischer Reaktion Phenyläthylamin und Diphenyldiäthylamin:





Nach Otto Fischer[1]) spaltet sich das Hydrobenzamid bei vollständiger Reduktion unter Wasserstoffaufnahme ebenfalls in 2 Amine, ein primäres und ein sekundäres nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=N \\ C_6H_5-CH=N \end{matrix}\!\!>CH-C_6H_5+6H$$

$$= C_6H_5-CH_2-NH_2+\begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix}\!\!>NH.$$

Die Spaltung tritt also an derselben Stelle ein wie bei unserer Synthese, ein Beweis für die Richtigkeit der letzteren.

Erwähnt sei die bei Wiederholung der Versuche verschiedene Ausbeute der Basen, indem bald die primäre bald die sekundäre Base vorherrschte. Wie das genauere Studium ergab, spielt die Temperatur bei der Zersetzung des Additionsproduktes mit Wasser hierbei eine wichtige Rolle, wie folgende Zahlen bei der Darstellung des Phenylpropylamin und Diphenyldipropylamin zeigen. Für diese Versuche wurden je 25 g Hydrobenzamid angewendet.

| Zersetzung | Bei Kältemischungstemperatur | Bei gewöhnlicher Temperatur |
|---|---|---|
| Rohprodukt . . . | 23,1 g | 20,4 g |
| Primäre Base . . | 15,2 g | 7,6 g |
| Sekundäre Base . | 3,8 g | 8,5 g |

In einigen Fällen tritt bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Magnesium neben der Hauptreaktion eine sekundäre ein, nämlich die Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Tissier und Grignard[2]) bewiesen, daß mit wachsendem Alkyl der Reaktionsverlauf in der Weise sich verschiebt, daß als Hauptprodukt höhere Kohlenwasserstoffe sich bilden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 19, 748.

[2]) Compt. rend. 132, 835 (1901).

Diese Nebenreaktion verläuft analog der Fittig-Wurtzschen Reaktion. So bildet sich bei der Einwirkung von Brombenzol auf Magnesium das Diphenyl:

$$Mg + 2\,C_6H_5Br = MgBr_2 + C_6H_5 - C_6H_5.$$

Überhaupt verläuft bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Hydrobenzamid die Reaktion nach der zuerst angenommenen Richtung[1]) hin, d. h. es werden nur 2 Moleküle Organomagnesiumverbindung addiert. Außer dem Diphenyl resultierte nur das Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2 CH - NH_2$ als primäre Base.

Eine weitere Ausnahme wurde bei der Einwirkung von $\alpha$-Naphtylmagnesiumbromid[2]) auf Hydrobenzamid beobachtet. Es stellte sich heraus, daß auch hier nur die primäre Base „das $\alpha$-Phenylnaphtylmethylamin $C_6H_5(C_{10}H_7)CH - NH_2$" vorlag. Außer diesem Amin bildete sich noch ein zweiter Körper von sehr gutem Kristallisationsvermögen, dessen Identifizierung einige Schwierigkeiten verursachte. Die eingehende Untersuchung ergab schließlich, daß hier unter dem Einfluß der Organomagnesiumverbindung eine Umlagerung des Hydrobenzamids stattgefunden. In dem fraglichen Reaktionsprodukt erkannte ich nämlich das Jsoamarin, das im Sinne folgender Gleichung sich bildet:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH{=}N \\ C_6H_5-CH{=}N \end{matrix} \!>\! CH-C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CH-NH \\ | \\ C_6H_5-CH-N \end{matrix} \!\!>\!\! C-C_6H_5.$$

Daß wirklich Isoamarin vorliegt, geht u. a. auch daraus hervor, daß sich durch Reduktion des Körpers mit Natrium in Alkohol ein Benzylidenderivat[3]), das C-Triphenyltetrahydro-

---

[1]) Seite 5.

[2]) Acrée, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 37, 625.

[3]) Journal of the chemical Society, London 75, 208. Zentralblatt XII, 1, 135 (1900) (Francis R. Japp und James Moir).

imidazol bildete, welches bei der Hydrolyse mit Säuren sich in Benzaldehyd und r-Diphenyläthylendiamin spaltet.

Durch Addition von 3 Molekülen Magnesiumhalogenalkyl auf 1 Molekül Hydrobenzamid wurden erhalten:

1. aus Magnesiumjodmethyl das $\alpha$-Phenyläthylamin

$$C_6H_5(CH_3)CH—NH_2$$

und das Diphenyldiäthylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5(CH_3)CH \\ C_6H_5(CH_3)CH \end{matrix}\!\!>\!NH;$$

2. aus Magnesiumjodäthyl das $\alpha$-Phenylpropylamin

$$C_6H_5(C_2H_5)CH—NH_2$$

und das Diphenyldipropylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5(C_2H_5)CH \\ C_6H_5(C_2H_5)CH \end{matrix}\!\!>\!NH:$$

3. aus Magnesiumjodpropyl das $\alpha$-Phenylbutylamin

$$C_6H_5(C_3H_7)CH—NH_2$$

und das Diphenyldibutylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5(C_3H_7)CH \\ C_6H_5(C_3H_7)CH \end{matrix}\!\!>\!NH:$$

4. aus Benzylmagnesiumchlorid das Symmetrische Diphenyläthylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH_2 \\ | \\ C_6H_5—CH—NH_2 \end{matrix}$$

und das Tetraphenyldiäthylamin

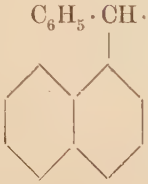
$$\begin{matrix} C_6H_5—CH_2 \\ | \\ C_6H_5—CH \\ C_6H_5—CH \\ | \\ C_6H_5—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Durch Addition von 2 Molekülen Magnesiumhalogenalkyl an 1 Molekül Hydrobenzamid wurden erhalten:

5. aus Phenylmagnesiumbromid das Benzhydrylamin

$$(C_6H_5)_2CH—NH_2;$$

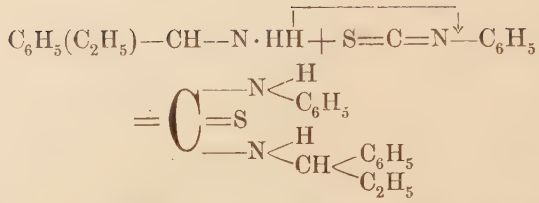
6. aus $\alpha$-Naphtylmagnesiumbromid das Phenyl-$\alpha$-naphtylmethylamin:



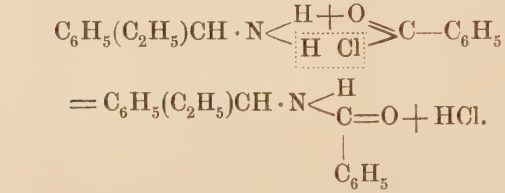
Im allgemeinen stellen die primären Amine wasserhelle oder gelbliche, klare, ölige Flüssigkeiten vor, deren ammoniakalischer Geruch an faule Fische erinnert. Sie sind naturgemäß dem Ammoniak ziemlich ähnlich. Mit flüchtigen Säuren bilden sie an der Luft weiße Nebel, vereinigen sich mit Säuren unter starker Wärmeentwickelung zu in Wasser und Alkohol meist leicht löslichen Salzen von gutem Kristallisationsvermögen. Bei gewöhnlichem Druck lassen sie sich nicht vollständig unzersetzt destillieren, dagegen ist dasselbe leicht in Vakuum zu erreichen; eine Kapillarröhre muß aber gemieden werden, da die Amine an der Luft äußerst leicht Karbonate bilden. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigt in normaler Weise der Siedepunkt. Die Basen sind in jedem Verhältnis in Alkohol und Äther löslich, fast unlöslich in Wasser. Da alle Derivate mit Ausnahme der aus Phenylmagnesiumbromid gewonnenen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, so wurden am Schluß der Arbeit auch einige Versuche angestellt, die Basen in ihre rechts- und linksdrehenden Komponenten zu zerlegen.

Charakterisiert wurden vorliegende primäre Basen durch:

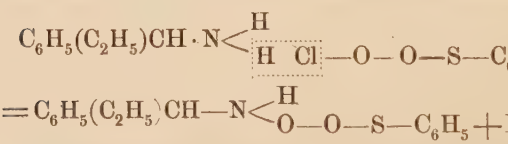
1. die Chlorhydrate, Nitrate und Sulfate, die fast durchweg gut kristallisieren;
2. die mit Natriumnitrit erhaltenen Alkohole;
3. die mit Phenylsenföl gewonnenen Thioharnstoffderivate z. B. der $\alpha$-Phenyl-$\beta$-Phenylpropylthioharnstoff:



4. die mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann dargestellten Benzoylverbindungen, z. B. das Benzoyl-α-Phenylpropylamin:



5. die Sulfamide nach Hinsberg mit Benzolsulfochlorid gewonnen, z. B. das α-Phenylpropylbenzolsulfamid:



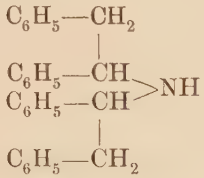
Die in Nadeln kristallisierenden Sulfamide lösen sich im Gegensatz zu den meisten Sulfamiden der primären aliphat. Amine sehr schwer in Natronlauge.

Eine erst in diesem Jahre auch von O. Hinsberg[1]) „Über die Trennung der primären und sekundären Aminbasen" verfaßte Abhandlung bestätigt, daß außer anderen Ausnahmen[2]) die Benzolsulfamide der höheren, primären, fetten, sowie der hydrierten zyklischen Basen, wohl alle solche mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, beim Behandeln mit Alkali sehr schwer oder unlösliche Salze bilden.

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 38, 906.

[2]) Daselbst 33, 2962.

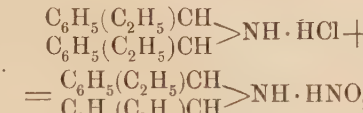
Die dargestellten sekundären Aminbasen bilden helle, in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche Öle, welche teilweise auch nach faulen Fischen riechen. An der Luft bilden sie keine Karbonate. Der Siedepunkt steigt mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts. Bei gewöhnlichem Druck sind sie nicht unzersetzt destillierbar. Das Tetraphenyldiäthylamin

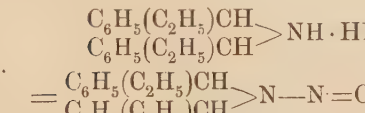


konnte leicht in kristallisierter Form gewonnen werden.

Die vorliegenden Basen kennzeichnen sich als sekundäre durch die Bildung von Nitrosaminen.

Auf das allgemeine Verfahren, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz der Base das Nitrosamin zu erhalten, mußte verzichtet werden, da eine Einwirkung nicht stattfand. Nach einer Methode von Curtius und Frausen [1]) kamen wir doch zu einem Resultat. Es bildet sich als Zwischenprodukt salpetrigsaures Diphenyldipropylamin, welches mit absolutem Alkohol unter Wasserabspaltung das Diphenyldipropylnitrosamin bildet.

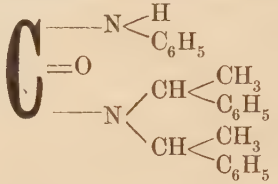




[1]) Berichte d. d. chem. Gesellsch. 34, 557.

Ferner bilden die fraglichen Basen:

1. Harnstoffderivate mit Phenylcyanat, z. B. der $\alpha$-Phenyl-$\beta$-dimethyldiphenyldimethylharnstoff,



2. Benzoylverbindungen nach Schotten-Baumann,

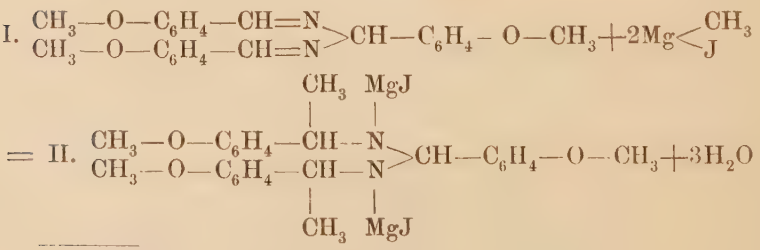
3. Sulfamide nach Hinsberg.

## B. Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Anishydramid[1]).

Wie schon Klages und Eppelsheim[2]) berichteten, hat die alkylierte OHgruppe keinen Einfluß auf die Grignardschen Verbindungen, da das reaktionsfähige Wasserstoffatom festgelegt ist.

Bei der Einwirkung der Grignardschen Körper auf Anishydramid bilden sich nur primäre Basen gemäß der zuerst aufgestellten Formel[3]), nach welcher nur 2 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl mit 1 Molekül Anishydramid reagieren.

Das Anisyläthylamin z. B. bildet sich nach folgenden Gleichungen:



[1]) Cahorns, Annalen der Chemie 356, 309.

[2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 36, 3584.

[3]) Seite 5.

$$= \begin{matrix} CH_3—O—C_6H_4—CH(CH_3)NH_2 \\ CH_3—O—C_6H_4—CH(CH_3)NH_2 \end{matrix} + CH_3—O—C_6H_4—CHO + \begin{matrix} Mg(OH)J \\ Mg(OH)J \end{matrix}.$$

Da mit Wasserdampf durch partielle Verseifung der Methoxylgruppe Phenolbildung eintritt, muß bei der Darstellung dieser Basen auf dieses Reinigungsverfahren verzichtet werden, wie der erste Versuch mit Anisyläthylamin ergab. Die erhaltene Base löste sich glatt in Natronlauge, ein Phenolat bildend:

$$C_6H_4(OCH_3)CH(CH_3)NH_2 + NaOH$$
$$= C_6H_4(ONa)CH(CH_3)NH_2 + CH_3OH.$$

Bei weiteren Versuchen wurde Wasserdampf gemieden, und das Ziel erreicht. Sonst wurde unter denselben Bedingungen wie früher gearbeitet.

Ausgeführt wurde die Reaktion mit Magnesiumjodmethyl, -jodäthyl und Phenylmagnesiumbromid. Es bildeten sich:

1. das Anisyläthylamin

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(CH_3)NH_2;$$

2. das Anisylpropylamin

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_2H_5)NH_2;$$

3. das Methoxybenzhydrylamin

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)NH_2.$$

Es ist auch hier ein äußerst bequemer Weg gegeben, in sehr kurzer Zeit ohne Schwierigkeit zu dieser Reihe von Basen zu gelangen. Die Ausbeuten sind befriedigend.

Die Basen sind wasserhelle, ölige Flüssigkeiten, welche an der Luft sehr große Neigung zur Karbonatbildung zeigen, deshalb auf sehr stark basischen Charakter schließen lassen. Der Geruch ist unangenehm. Mit flüchtigen Säuren bilden sie wie Ammoniak weiße Nebel. Von allen Basen wurden Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat als schön kristallisierende Salze gewonnen, welche sich in Alkohol und Wasser lösen. Die

Basen selbst lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser. Der Siedepunkt steigt mit zunehmender Anzahl Kohlenstoffatome. In Vakuum lassen sich die Basen leicht destillieren. Zur Charakterisierung dienten außer den Salzen die Alkohole, Benzoylverbindungen, Acetylverbindungen und Thioharnstoffe, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist.

Angesichts des glatten Verlaufs der Bildung der Basen waren wir sehr erstaunt, daß bei analogen Versuchen mit Furfuramid[1]), Hydrocinnamid[2]) und Anhydroformaldehydanilin[3]) nur negative Ergebnisse zu verzeichnen waren.

Aus 30 g Furfuramid[1]) wurden nach oft wiederholten Versuchen nur wenige Tropfen eines Öles gewonnen, welches sich mit alkoholischer Salzsäure erwärmte, ein Zeichen der eingetretenen Salzbildung; es gelang aber nicht, ein kristallisiertes Produkt zu fassen.

Mit Hydrocinnamid[2]) eine Base zu erhalten, war weder mit Wasserdampf noch durch direktes Ausschütteln mit Aether möglich. Auffallend war beim Durchleiten von Wasserdampf durch die alkalische Reaktionsflüssigkeit die Bildung eines lackartigen, hellroten Körpers, welcher, in kaltem Alkohol fast unlöslich, bei langem Kochen sich in größerer Menge löste. Jegliche Kristallisationsversuche blieben erfolglos. Auch durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohre eine Spaltung zu erzielen, war nicht möglich.

Mit Anhydroformaldehydanilin[3]) bildete sich ebenfalls beim Durchleiten von Wasserdampf durch die alkalische Lösung des Reaktionsproduktes ein lackartiger hellroter Körper, der völlig unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig war. Aus dieser Lösung fiel mit Natronlauge unverändertes

[1]) Annalen der Chemie 54, 55.

[2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 17, 2110.

[3]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 17, 657.

Ausgangsprodukt. Da Anhydroformaldehydanilin nach den neuesten Untersuchungen[1]) ein trimolekularer Körper ist, in welchem die Doppelbindungen sich gegenseitig aufheben, läßt sich verstehen, warum hier keine Reaktion erfolgt.

## II. Abschnitt.

## Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzylidenalphylamine.

Schon in der Einleitung der Arbeit wurde erwähnt, daß M. Busch und Arthur Rinck durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Schiffsche Basen zu einer großen Reihe neuer sekundärer Amine gelangt sind. Da die Darstellung der Alkylidenbasen äußerst einfach ist, so ist mit dieser Synthese ein bequemer Weg zur Gewinnung der betreffenden Basen gezeigt. Aus Benzylidenanilinen und Magnesiumhalogenalkylen entstanden Additionsprodukte, die durch Wasser zu alkylierten Benzylanilinen zerlegt werden.

An dieser Stelle ist nun mitzuteilen, daß auch die Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit den primären Aminen der aliphatischen Reihe, den Benzylidenalphylaminen der allgemeinen Formel $C_6H_5-CH = N-R$, ausgiebiges Material zur Darstellung von alkylierten Benzylalphylaminen der allgemeinen Formel $R-NH-CH(R)C_6H_5$ bilden, die auf anderem Wege nicht oder nicht so leicht zu erhalten sind.

Bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf beispielsweise Benzylidenmethylamin entsteht ein Additionsprodukt, welches mit Wasser zu methyliertem Benzylmethylamin zerfällt, das also das Alkyl am Kohlenstoffatom der Methingruppe des Benzalrestes enthält.

Die Reaktion verläuft in 2 Phasen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 31, 3252.

$$\text{I. } CH_3-N=CH-C_6H_5+Mg<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}=CH_3-\underset{\underset{MgJ}{|}}{N}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_6H_5.$$

$$\text{II. } CH_3-\underset{\underset{MgJ}{|}}{N}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_6H_5+H_2O$$

$$=CH_3\cdot\grave{N}H\cdot CH(CH_3)C_6H_5+Mg<\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}.$$

Die ersten Versuche wurden mit Benzylidenäthylamin angestellt. Unsere Hoffnungen wurden insofern getäuscht, als nämlich bei der Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Benzylidenäthylamin nicht das zu erwartende $\alpha$-Äthylaminopropylbenzol $C_2H_5\cdot NH-CH(C_2H_5)C_6H_5$, sondern vorwiegend unverändertes Benzylidenäthylamin resultierte, das durch den Siedepunkt und durch die Zerlegung in seine Komponenten leicht gekennzeichnet werden kann.

Diese auffallende Tatsache ließ uns zunächst vermuten, daß im Benzylidenäthylamin ein dimolekularer Körper vorliege, bei dem also die doppelte Bindung in der Gruppe — CH = N — durch gegenseitige Bindung der beiden Moleküle untereinander aufgehoben ist, eine Addition in obigem Sinne also nicht stattfinden kann. Da bisher Molekulargewichtsbestimmungen der Benzylidenalphylamine nicht gemacht sind, wurde dieses nachgeholt. Dieselbe zeigte aber, daß ein monomolekularer Körper vorliegt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach dem neuen Verfahren von Landsberger mittels der Siedemethode ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet.

Inzwischen wurde auch der Versuch mit Magnesiumbrombenzol (2 Moleküle) und einem Molekül Benzylidenäthylamin angestellt, der auch bewies, daß Anlagerung eingetreten war. Es resultierte das Diphenyläthylaminomethan: $C_2H_5-NH-CH(C_6H_5)_2$, das man auch als äthyliertes Benzhydrylamin auffassen kann.

Bei einem weiteren Versuche mit 2 Molekülen Magnesiumjodäthyl und 1 Molekül Benzylidenäthylamin erhielten wir auch wirklich das $\alpha$-Äthylaminopropylbenzol in sehr guter Ausbeute. Um nun festzustellen, ob wirklich 2 Moleküle Magnesiumverbindung auf 1 Molekül Base verwendet werden müssen, wurde der erste Versuch mit gleichen Molekülen wiederholt, wobei wieder dasselbe Resultat zu verzeichnen war. Anscheinend liegt ein Gemisch von Ausgangsmaterial und der zu erwartenden Base vor, da mit alkoholischer Salzsäure neben einem öligen Chlorhydrat auch ein kristallinisches in Spuren sich abschied. Auffallend ist, daß diese Beobachtung nur in diesem speziellen Falle gemacht wurde; die Anwendung gleicher Moleküle führte in allen anderen Fällen an das Ziel.

Folgende Basen wurden dargestellt:

1. aus Magnesiumjodmethyl und Benzylidenmethylamin das Methyl-$\alpha$-phenyläthylamin = $\alpha$-Methylaminoäthylbenzol

$$CH_3—NH—CH(CH_3)C_6H_5;$$

2. aus Magnesiumjodäthyl und Benzylidenmethylamin das Methyl-$\alpha$-phenylpropylamin = $\alpha$-Methylaminopropylbenzol $CH_3—NH—CH(C_2H_5)C_6H_5$;

3. aus Phenylmagnesiumbromid und Benzylidenmethylamin das methylierte Benzhydrylamin = Diphenylmethylaminomethan = Methylaminodiphenylmethan

$$CH_3—NH—CH(C_6H_5)_2;$$

4. aus Magnesiumjodmethyl und Benzylidenäthylamin das $\alpha$-Phenyldiäthylamin = $\alpha$-Äthylaminoäthylbenzol

$$C_2H_5—NH—CH(CH_3)C_6H_5;$$

5. aus Magnesiumjodäthyl und Benzylidenäthylamin das Äthyl-$\alpha$-phenylpropylamin = $\alpha$-Äthylaminopropylbenzol

$$C_2H_5—NH—CH(C_2H_5)C_6H_5;$$

6. aus Phenylmagnesiumbromid und Benzylidenäthylamin das äthylierte Benzhydrylamin = Diphenyläthylaminomethan = Äthylaminodiphenylmethan

$$C_2H_5-NH-CH(C_6H_5)_2;$$

7. aus Magnesiumjodaethyl und Benzylidenphenylpropylamin das Symm. $\alpha$-$\alpha$-Diphenyldipropylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5(C_2H_5)CH \\ C_6H_5(C_2H_5)CH \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Zur Darstellung des Diphenyldipropylamins wurde das aus Hydrobenzamid und Magnesiumjodäthyl gewonnene Phenylpropylamin mit Benzaldehyd kondensiert. Das entstandene Benzylidenphenylpropylamin gab mit Magnesiumjodäthyl Diphenyldipropylamin. Interessant ist dabei, daß jetzt aus dem Phenylpropylamin dieselbe sekundäre Base gebildet wird, welche im ersten Teil der Arbeit neben ihm resultierte.

Die Darstellung der neuen Reihe von Basen verdient besonderes Interesse, weil sie fast quantitativ verläuft und direkt zu absolut reinen Aminen führt. Dieselben stellen meist wasserhelle, klare Öle vor, welche gute Chlorhydrate bilden, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Auch sind Nitrate dargestellt worden. Die Basen besitzen aromatischen Geruch und sind in Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis, in Wasser nur wenig löslich. Sie destillieren bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, dagegen sehr gut im Vakuum. Mit dem Kohlenstoffgehalt steigt der Siedepunkt.

Im Anschluß dieser Reihe von Basen sei noch erwähnt, daß auch Versuche angestellt sind, Benzylidenmethylamin mit Dimethylaminophenylmagnesiumbromid zu kombinieren; letzteres ist von Paul Ehrlich und Franz Sachs[1]) aller-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch 36, 4296.

dings nicht quantitativ neben Aethylmagnesiumbromid erhalten worden. Die angestellten Versuche ergaben ein positives Resultat nicht. Die Versuche sollen nach dem neuerdings bekannt gewordenen Bayerschen Verfahren wiederholt werden.

---

# Experimenteller Teil.

## I. Abschnitt.

### 1. Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Hydrobenzamid.

#### *α*-Phenyläthylamin und Diphenyldiäthylamin.

$C_6H_5(CH_3)CH \cdot NH_2$ $\qquad$ $C_6H_5(CH_3)CH > NH$ / $C_6H_5(CH_3)CH$

In einem geräumigen Kolben wurden 3,6 g zuvor blank geriebener Magnesiumdraht mit ca. 150 ccm. über Natrium getrocknetem Äther und 21,3 g Jodmethyl übergossen. Nach einer Minute trat schon eine so heftige Reaktion ein, daß Kühlung erforderlich war. Nach $^3/_4$ Stunden war die Reaktion beendet. Nun wurden 15 g in absolut trockenem Äther gelöstes Hydrobenzamid zugefügt und bis zur völligen Lösung am Rückflußkühler erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich kirschrot färbte. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein zäher bräunlicher Rückstand. Bis hierher muß auf das Peinlichste auf absolute Fernhaltung von Feuchtigkeit geachtet werden. Unter Kühlung wurde jetzt viel Wasser zugesetzt, wobei eine äußerst heftige Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wandelte sich dabei in eine schmierige, grüne Flüssigkeit um. Zur Isolierung der Basen wurden dieselben wieder-

holt mit verdünnten Säuren aufgekocht, wobei nur wenig einer grünen, beim Erkalten erstarrenden Masse zurückblieb. Aus dieser Lösung die Salze kristallinisch zu erhalten, gelang nicht. Nach einer Reihe von Versuchen zeigte sich, daß man die Base zweckmäßig durch Wasserdampfdestillation der Reaktionsflüssigkeit entzieht und dann durch Fraktionieren in Vakuum reinigt. Zu diesem Zwecke wurde das durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Produkt mit Salzsäure angesäuert und Wasserdampf durchgeleitet, welcher zurückgebildeten Benzaldehyd (2,8 g) mit sich riß. Hierauf wurde die Destillation in alkalischer Lösung fortgesetzt, wobei ein Öl überdestillierte, das sich an der Oberfläche zum großen Teil abschied. Zu bemerken ist, daß beim Behandeln mit Wasserdampf in alkalischer Lösung die Flüssigkeit sich herrlich dunkelblau färbte.

Die vereinigten Destillate wurden ausgeäthert, die erhaltene Lösung nach dem Trocknen mit Pottasche von dem Äther befreit, und der ölige, grünliche, unangenehm riechende Rückstand in Vakuum destilliert. Die Fraktionierung mußte sofort ausgeführt werden, da durch Karbonatbildung die Ausbeute beeinträchtigt würde. Ausbeute 11,8 g.

Bei 20 mm Druck ging zwischen 98—100° ein wasserhelles, an der Luft Karbonat bildendes, öliges Produkt über, das in Wasser etwas, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich ist. Der Geruch ist schwach ammoniakalisch, zugleich durchdringend unangenehm fischartig. Das Karbonat schmilzt bei 98°. Ausbeute 2,8 g.

Das α-Phenyläthylamin wurde bereits früher von Tafel[1]) durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Acetophenonphenylhydrazon mit Natriumamalgam, von Konowalow durch Reduktion einer alkalischen Lösung von Nitroaethylbenzol

[1]) Beilstein II, 538. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 19, 1929.

mit Zinkstaub und schließlich von Kraft[1]) durch Reduktion von Acetophenonoxim mit Natriumamalgam erhalten.

Das aus der alkoholischen Lösung des α-Phenylaethylamins durch alkoholische Salzsäure gebildete Chlorhydrat[2]) $C_8H_{11}N \cdot HCl$ kristallisierte auf Zusatz von Äther in büschelförmig vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 157°. Das Sulfat[2]) $C_8H_{11}N \cdot H_2SO_4$ kristallisierte erst nach einigen Tagen in Blättchen. Schmelzpunkt 172°.

Bei demselben Druck zwischen 169 und 171° resultierte das Diphenyldiäthylamin als hellgelbes, öliges Produkt, das an der Luft kein Karbonat bildet. Der Geruch ist dem der primären Base ähnlich. Ausbeute 6,7 g. Die Base ist in Alkohol und Äther leicht löslich.

0,2355 g Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 18° und 728 mm Barometerstand 13,7 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{19}N$. Berechnet: 6.22% N. Gefunden: 6,42% N.

Das salzsaure Diphenyldiaethylamin $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$ schied sich auf Zusatz von Äther zu der mit alkoholischer Salzsäure beschickten Base in glänzenden, schön ausgebildeten weißen Nädelchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 168° schmelzen. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

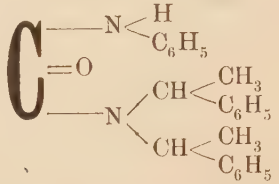
0,2104 g gaben bei 18° und 748° mm Druck 10,1 ccm Stickstoff.

0,203 g Substanz gaben 0,109 g AgCl.

$C_{16}H_{20}NCl$. Berechnet: 5,35% N, 13,58% Cl.
Gefunden: 5,48% N, 13,30% Cl.

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 23, 2783.
[2]) Beilstein II, 538.

### $\alpha$-Phenyl-$\beta$-dimethyldiphenyldimethylharnstoff.

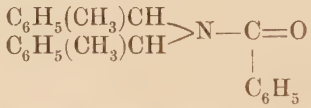


1 g Diphenyldiäthylamin wurde in Alkohol gelöst, und der Lösung 0,5 g Phenylcyanat zugefügt. Nach einigen Stunden schieden sich weiße, glänzende Prismen aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 136°. Das Derivat ist leicht löslich in Alkohol und Äther, in Wasser fast unlöslich.

0,2035 g Substanz gaben bei 18° und 729 mm Druck 15,1 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{24}ON_2$. Berechnet: 8,14% N. Gefunden: 8,21% N.

### Benzoyldiphenyldiäthylamin.



1 g Diphenyldiäthylamin wurde in verdünnter Natronlauge suspendiert, sodann tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt, solange nach kräftigem Durchschütteln der Geruch nach letzterem verschwand. Die gebildeten Öltröpfchen erstarrten bald zu einer teigigen Masse, die sich über Nacht in Kristalle umgewandelt hatte. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schieden sich leichte, seideglänzende, weiße Nadeln ab, die bei 92° schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

0,1271 g Substanz gaben bei 18° und 732 mm Druck 5,1 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{23}ON$. Berechnet: 4,26% N. Gefunden: 4,46% N.

## 2. Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Hydrobenzamid.

### α-Phenylpropylamin und Diphenyldipropylamin.

$C_6H_5(C_2H_5)CH \cdot NH_2$ $\quad$ $\begin{matrix} C_6H_5(C_2H_5)CH \\ C_6H_5(C_2H_5)CH \end{matrix} > NH$

4 g Magnesiumdraht wurden mit 23,4 g Jodäthyl und ca. 150 ccm trockenem Äther übergossen. Nach Beendigung der äußerst stürmischen Reaktion wurden 15 g in Äther möglichst gelöstes Hydrobenzamid zugefügt, wobei die Flüssigkeit sich dunkelkirschrot färbte, welche Färbung aber bald verblaßte. Der Äther wurde abdestilliert, und das bräunliche zähe Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt. Nach äußerst stürmischer Reaktion blieb eine schmierige, grüne Flüssigkeit, welche, nach dem Ansäuern mit Wasserdampf behandelt, den zurückgebildeten Benzaldehyd (1,6 g) abgab. In alkalischer Lösung Wasserdampf durchgeleitet, destillierte ein helles, stark riechendes Öl über, das in Äther aufgenommen wurde. Ausbeute 19,5 g. Beim Durchleiten von Wasserdampf in alkalischer Lösung färbte sich die Flüssigkeit dunkelblau.

Bei 16 mm Druck und 103—105° gingen 5,1 g Phenylpropylamin als wasserhelles Öl von fischartigem Geruch über, welches durch die Eigenschaft, an der Luft Karbonat zu bilden, seinen stark basischen Charakter verriet. Die Base ist leicht in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in Wasser löslich.

Bei 16 mm Druck und 178—180° destillierte das Diphenyldipropylamin über. Dasselbe bildet eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die an der Luft kein Karbonat bildet. Der Geruch erinnert an faule Fische, ist gleichzeitig dem des Ammoniaks ähnlich. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

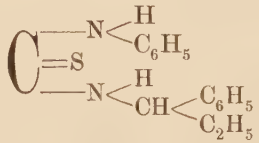
Das Phenylpropylamin wurde früher durch Reduktion von Nitropropylbenzol mit Zinkstaub[1]) gewonnen.

Das salzsaure Phenylpropylamin $C_9H_{13}N \cdot HCl$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die aus Alkohol umkristallisierten Nadeln schmelzen bei 194°.

0,2094 g Substanz gaben bei 21° und 726 mm Druck 16,1 ccm Stickstoff.

$C_9H_{14}NCl$. Berechnet: 8,16% N. Gefunden: 8,31% N.

### α-Phenyl-β-Phenyläthylmethylthioharnstoff.

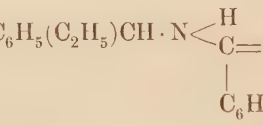


Dieser Thioharnstoff bildete sich aus der alkoholischen Lösung von 1 g Phenylpropylamin auf Zusatz von 1 g Phenylsenföl. Die nach kurzer Zeit ausgeschiedenen Kristalle wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und bildeten sodann derbe Blättchen, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Benzol lösen. Schmelzpunkt 136°.

0,239 g Substanz gaben 0,213 Baryumsulfat.

$C_{16}H_{18}N_2S$. Berechnet: 11,85. Gefunden: 12,24% S.

### Benzoyl-α-Phenylpropylamin.



1 g Phenylpropylamin wurde nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung auf das Benzoylderivat verarbeitet. Das als teigige Masse sich repräsentierende

[1]) Beilstein II, 549. Journal der russischen chemischen Gesellschaft 25, 539.

Rohprodukt bildete aus verdünntem Alkohol feine, seideglänzende Nädelchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 116° schmelzen. Das Derivat ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,2075 g Substanz gaben bei 23° und 735 mm Druck 11,6 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{17}ON$. Berechnet: 5,86% N. Gefunden: 6,08% N.

### α-Phenylpropylbenzolsulfamid.

$$C_6H_5(C_2H_5)CH\cdot N<\begin{matrix}H\\O—O—S—C_6H_5\end{matrix}$$

1 g Phenylpropylamin wurde nach O. Hinsberg in Natronlauge mit Benzolsulfochlorid kräftig geschüttelt, bis sich eine teigige Masse gebildet hatte. Diese, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, bildete sodann feine, weiße Nädelchen, die nochmals umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 81°. Das Sulfamid ist löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Natronlauge.

0,1749 g Substanz gaben bei 21° und 729 mm Druck 8,5 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{17}O_2NS$. Berechnet: 5,09% N. Gefunden: 5,30% N.

Die Kondensationsprodukte von Phenylpropylamin mit Benzaldehyd, m.-Nitrobenzaldehyd und Salicylaldehyd bilden dickflüssige Öle, die auch nach monatelangem Stehen nicht fest wurden.

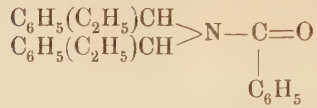
Das Chlorhydrat des Diphenyldipropylamins $C_{18}H_{23}N\cdot HCl$ wurde aus der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Das Salz bildete lange, seideglänzende Nadeln, welche sich in Alkohol und Wasser leicht lösen. Schmelzpunkt 258°.

0,1639 g Substanz gaben bei 15° und 746 mm Druck 6,9 ccm Stickstoff.

0,1855 g Substanz gaben 0,0901 g Chlorsilber.

$C_{18}H_{24}NCl$. Berechnet: 4,84% N, 12,26% Cl.
Gefunden: 4,84% N, 12,06% Cl.

### Benzoyldiphenyldipropylamin.

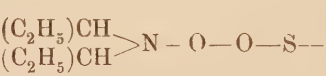


1 g Diphenyldipropylamin wurde nach Schotten-Baumann auf die Benzoylverbindung verarbeitet. Die sich bildenden Öltropfen erstarrten erst nach einigen Tagen zu einer Kristallmasse, welche aus verdünntem Alkohol äußerst feine Nädelchen bildete. Schmelzpunkt 152°. Die Benzoylverbindung ist in Alkohol und Äther löslich.

0,2134 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm Druck 7,6 ccm Stickstoff.

$C_{25}H_{27}ON$. Berechnet: 3,92% N. Gefunden: 4,03% N.

### Diphenyldipropylbenzolsulfamid.



1 g der sekundären Base wurde, in Natronlauge suspendiert, mit Benzolsulfochlorid bis zur Abscheidung eines Öles geschüttelt. Dieses kristallisierte erst nach einigen Tagen. Aus verdünntem Alkohol schied sich die Kristallmasse in feinen Nädelchen ab. Das Sulfamid löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Schmelzpunkt 206°.

0,2013 g Substanz gaben 0,121 g Baryumsulfat.

$C_{24}H_{27}O_2NS$. Berechnet: 8,14% S. Gefunden: 8,25% S.

## Diphenyldipropylnitrosamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5(C_2H_5)CH \\ C_6H_5(C_2H_5)CH \end{matrix}\!\!>\!N-N=O$$

Die Darstellung vorliegenden Nitrosamins verursachte einige Schwierigkeiten wegen der äußerst starken Beständigkeit des Chlorhydrats der Base dem Natriumnitrit gegenüber, so daß bei den ersten Versuchen Zweifel gehegt wurde, ob überhaupt eine sekundäre Base vorliegt. Das gewöhnliche Verfahren, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz das Nitrosamin zu erhalten, führte nämlich nicht zum Ziel, hierbei wurde vielmehr das Chlorhydrat zurückerhalten. Nach der Vorschrift von Curtius[1]) wurde nun 1 g salzsaures Salz der Base in konzentrierter alkoholischer Lösung in kleinen Portionen unter Umschütteln in eine konzentrierte, wässerige Natriumnitritlösung gegossen; das sich bildende Chlornatrium wurde abfiltriert. Das in Lösung sich befindliche salpetrigsaure Diphenyldipropylamin wurde unter Zusatz von absolutem Alkohol 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die zuerst helle Lösung wurde immer dunkler und schied nach Konzentration rotgelbe, angenehm nach Gewürznelken riechende Nadeln aus. Um das nunmehr gebildete Nitrosamin von dem noch unveränderten salpetrigsaurem Diphenyldipropylamin zu trennen, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand ließ aus verdünntem Alkohol lange, farblose, platte Nädelchen anschießen, welche in Alkohol, Äther, Benzol, Gasolin und Ligroin löslich sind. Schmelzpunkt 74°.

Das Nitrosamin zeigte die Liebermannsche Reaktion sehr gut.

0,1384 g Substanz gaben bei 18° und 733 mm Druck 12 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Berechnet: 9,93% N. Gefunden: 9,90% N.

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 34, 557.

## 3. Einwirkung von Magnesiumpropyljodid auf Hydrobenzamid.

### α-Phenylbutylamin und Diphenylbutylamin.

$C_6H_5(C_3H_7)CH \cdot NH_2$ $\qquad$ $\begin{matrix} C_6H_5(C_3H_7)CH \\ C_6H_5(C_3H_7)CH \end{matrix} > NH$

Einer Lösung von 3 Molekülen Propylmagnesiumjodid, die durch Auflösen von 3,6 g Magnesiumdraht und 25,5 g Propyljodid in zirka 150 ccm Äther hergestellt wurde, wurden 15 g Hydrobenzamid zugefügt. Die rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde von dem Äther befreit, und der sirupöse Rückstand mit viel Wasser versetzt. Mit Wasserdampf wurden in salzsaurer Lösung 2,1 g Benzaldehyd, in alkalischer Lösung 10,8 g Base von unangenehmen Bocksgeruch übergetrieben, die sofort wegen der äußerst starken Neigung zur Karbonatbildung fraktioniert werden mußte.

Bei 16 mm Druck und 107—109° ging ein klares, wasserhelles Öl über, das den erwähnten Geruch intensiv besitzt und an der Luft in ganz kurzer Zeit Karbonat bildet. Das α-Phenylbutylamin ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich. Ausbeute 7,9 g.

Das α-Phenylbutylamin[1]) wurde schon früher durch Reduktion von Nitrobutylbenzol mit Zinn und Salzsäure hergestellt.

Bei 16 mm Druck und 181—184° destillierte die sekundäre Base als gelbes, brenzlich riechendes Öl über, das sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser löst. Ausbeute 1,8 g.

### Salzsaures α-Phenylbutylamin[2]).

$C_{10}H_{15}N \cdot HCl$

Dasselbe bildet sehr feine, filzartig zusammenhängende Nadeln, die in Alkohol und Wasser löslich sind. Schmelz-

[1]) Beilstein, Ergänzungsband II, 319. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 28, 1857.

[2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1857.

punkt 288°. Vor dem eigentlichen Schmelzen tritt starke Bräunung ein.

0,1807 g Substanz gaben bei 19° und 736 mm Druck 12,7 ccm Stickstoff.

0,171 g Substanz gaben 0,131 g AgCl.

$C_{10}H_{16}NCl$. Berechnet: 7,55% N, 19,12% Cl.
Gefunden: 7,78% N, 18,95% Cl.

### Benzoyl-α-Phenylbutylamin.

$$C_6H_5(C_3H_7)CH\cdot N<\begin{matrix}H\\C=O\\|\\C_6H_5\end{matrix}$$

Dieses Derivat, nach Schotten-Baumann erhalten, präsentierte sich in seideglänzenden, weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 128°. Es ist löslich in Alkohol und Äther, in Spuren in heissem Wasser.

0,1675 g Substanz gaben bei 20° und 742 mm Druck 8,6 ccm N.

$C_{17}H_{19}NO$. Berechnet: 5,53% N. Gefunden: 5,73% N.

### Salzsaures Diphenyldibutylamin.

$C_{20}H_{27}N\cdot HCl$

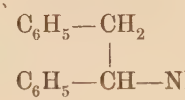
Das Chlorhydrat bildet kurze, weisse Nädelchen, die aus Alkohol kristallisieren; dieselben lösen sich etwas schwerer in Alkohol und Wasser wie die entsprechenden Salze früherer Basen. Schmelzpunkt 276°.

0,1983 g Substanz gaben bei 18° und 740 mm Druck 7,9 ccm N.

$C_{20}H_{28}NCl$. Berechnet: 4,41% N. Gefunden: 4,48% N.

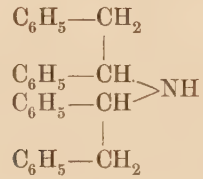
## 4. Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf Hydrobenzamid.

Symmetrisches Diphenyläthylamin



und

Symmetrisches Tetraphenyldiäthylamin.



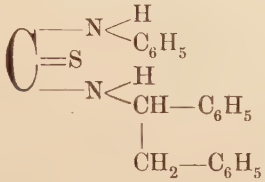
Zu einer Lösung von 3,6 g Magnesium und 19,1 g Benzylchlorid in zirka 100 ccm Äther wurde unter Kühlung 15 g Hydrobenzamid gefügt. Das wie bei den früheren Versuchen weiter behandelte Reaktionsgemisch wurde in saurer Lösung von dem zurückgebildeten Benzaldehyd (1,5 g) befreit, sodann die Base zum Unterschiede von den früheren Versuchen direkt mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 23 g.

Bei 15 mm Druck und 174—176° ging das Diphenyläthylamin als helles, gewürzig riechendes Öl über. Dasselbe ist in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Desoxybenzoin mit trockenem Ammoniumformiat ist diese primäre Base schon vom Leuckart und Janßen[1]) erhalten worden. Ausbeute 6,4 g.

[1]) Beilstein II, 636. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 28, 1860.

Zur Charakterisierung wurden das Chlorhydrat[1]) mit dem Schmelzpunkt bei 245°, das Acetylderivat[2]) mit dem Schmelzpunkt bei 150°, das Diphenyläthylaminothiokarbanilid[2])



mit dem Schmelzpunkt bei 171° und der Diphenyläthylalkohol[3]) mit dem Schmelzpunkt bei 64° dargestellt. Sämmtliche Schmelzpunkte entsprachen denen der früher dargestellten Derivate, ein Beweis, daß eine analoge Base vorliegt.

Bei 15 mm Druck und 266—268° destillierte das Tetraphenyldiäthylamin als braunes, zähes, brenzlich riechendes Öl über, welches aus Alkohol als feines Kristallmehl ausfiel. Aus verdünntem Alkohol nochmals umkristallisiert, bildeten sich gut ausgebildete zu Büscheln vereinigte Nadeln, die auch sehr gut aus Benzol zu erhalten sind. Ausbeute 6,4 g. Schmelzpunkt 99°. Die Base ist in Spuren in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Gasolin und Chloroform löslich.

0,1395 g Substanz gaben 0,4546 g $CO_2$ und 0,091 $H_2O$.

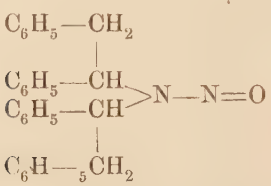
0,1995 g Substanz gaben bei 18° und 740 mm Druck 6,7 ccm N.

$C_{28}H_{27}N$. Berechnet: 89,13% C; 7,16% H; 3,71% N.
Gefunden: 88,89% C; 7,31% H; 3,78% N.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, 1409.
[2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, 1412.
[3]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, 1410.

### Tetraphenyldiäthylnitrosamin.



Durch Einwirkung von Natriumnitritlösung auf das Chlorhydrat der Base konnte das Nitrosamin nicht erhalten werden, da unverändertes Chlorhydrat resultierte. Es wurde hierauf in Eisessig ohne Zusatz von Salzsäure gearbeitet. Nach Einwirkung der berechneten Menge Natriumnitrit schied sich besonders auf Wasserzusatz ein schmieriges Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung und Verdunsten des Äthers blieb ein erstarrendes Öl zurück, das aus verdünntem Alkohol sich in Nädelchen abschied, welche sehr gut die Liebermannsche Reaktion zeigten. Schmelzpunkt 131°. Das Nitrosamin ist in Alkohol und Äther leicht, auch in warmen Benzol löslich.

0,1885 g Substanz gaben 0,6011 $CO_2$ und 0,1171 g $H_2O$.

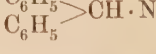
0,1371 g Substanz gaben bei 18° und 727 mm Druck 8,7 ccm N.

$C_{28}H_{26}ON_2$. Berechnet: 82,76% C; 6,41% H; 6,9% N.
Gefunden: 82,59% C; 6,61% H; 7,01% N.

## 5. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Hydrobenzamid.

### Benzhydrylamin.

(*α*-Amidodiphenylmethan, Diphenylmethylamin.)



4,9 g Magnesium wurden mit 31,6 g Brombenzol und zirka 100 ccm trockenem Äther auf dem Wasserbade am

Rückflußkühler bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelbraunrot. Auf Hinzufügen von 20 g Hydrobenzamid trat kirschrote Färbung ein. Nach dem Zersetzen der von Äther befreiten Flüssigkeit mit Wasser wurde angesäuert, und dann Wasserdampf durchgeleitet. Neben dem zurückgebildeten Benzaldehyd (1,2 g) destillierten großblättrige, farblose Kristalle (1,9 g) über, deren Schmelzpunkt bei 70° liegt, und welche durch die Analyse als Diphenyl identifiziert wurden.

0,1265 Substanz gaben 0,433 g $CO_2$ und 0,0734 g $H_2O$.

$C_{12}H_{10}$. Berechnet: 93,51% C; 6,49% H.
Gefunden: 93,35% C; 6,59% H.

Das Benzhydrylamin ging in alkalischer Lösung mit Wasserdampf recht langsam über, so daß zirka 7 Liter Wasser destilliert werden mußten. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich kaffeebraun. Ausbeute 8,5 g.

Bei 14 mm Druck und 168—170° wurden 5,9 g der Base als helles, in Wasser wenig lösliches, in Alkohol und Äther leicht lösliches Öl erhalten, welches große Neigung zur Karbonatbildung hat. Der Geruch ist fischartig. Das Karbonat schmilzt bei 92°.

Die schlechte Ausbeute veranlaßte mich, die Base nochmals in derselben Weise herzustellen nur mit dem Unterschiede, daß dieselbe nicht mit Wasserdampf übergetrieben, sondern direkt mit Äther extrahiert wurde. Die Ausbeute betrug bei Anwendung derselben Menge Hydrobenzamid 7,9 g.

Das salzsaure Benzhydrylamin[1]) $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$ wurde in sehr gut ausgebildeten, glänzend weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus Wasser, in derberen Kristallen aus Alkohol erhalten. Schmelzpunkt 270°.

---

[1]) Beilstein II, 635.

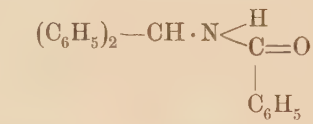
0,2034 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 11,8 ccm N.

0,160 g Substanz gaben 0,103 g AgCl.

$C_{13}H_{14}NCl$. Berechnet: 6,38% N; 16,17% Cl.
Gefunden: 6,51% N; 15,94% Cl.

Das salpetersaure Benzhydrylamin $C_{13}H_{13}N \cdot HNO_3$ wurde aus Wasser in weißen derben Nadeln vom Schmelzpunkt 197° als in Wasser und Alkohol schwer lösliches Salz erhalten. Das Sulfat $C_{13}H_{13}N \cdot H_2SO_4$ bildete ebenfalls derbe Nadeln. Schmelzpunkt 210°.

### Benzoylbenzhydrylamin.

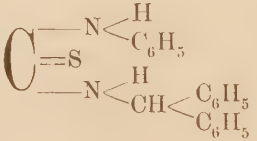


Das Benzoylderivat, nach Schotten-Baumann dargestellt, schmilzt bei 172°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Äther und Benzol.

0,179 g Substanz gaben bei 14° und 740 mm Druck 8,0 ccm N.

$C_{20}H_{17}ON$. Berechnet: 4,88% N. Gefunden: 5,12% N.

### α-Phenyl-β-Diphenylmethylthioharnstoff[1]).



Aus alkoholischer Lösung der Base mit Phenylsenföl dargestellt, bildete der Thioharnstoff in Alkohol und Wasser schwer lösliches, in heissem Benzol leicht lösliches Kristallmehl vom Schmelzpunkt 181°.

[1]) Beilstein II, 635. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 26, 2170.

0,1942 g Substanz gaben bei 16° und 740 mm Druck 15,1 ccm N.

$C_{20}H_{18}N_2S$. Berechnet: 8,81 % N. Gefunden: 8,83 % N.

### Diphenylmethylbenzolsulfamid.

$$(C_6H_5)_2CH \cdot N <^{H}_{O-O-S-C_6H_5}$$

Das Sulfamid, nach O. Hinsberg erhalten, bildete aus Alkohol große seideglänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Es ist löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Natronlauge. Wie schon bei dem Phenylpropylbenzolsulfamid[1]) erwähnt, geben primäre Basen der aliphatischen Reihe mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen in Natronlauge sehr schwer oder unlösliche Salze.

0,182 g Substanz gaben bei 16° und 736 mm Druck 7,2 ccm N.

$C_{19}H_{17}O_2NS$. Berechnet: 4,33 % N. Gefunden: 4,47 % N.

### Benzhydrol[2]).

$$(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot OH$$

Die Bildung dieses Alkohols aus vorliegender Base ist ein Beweis, daß wirklich das Benzhydrylamin vorliegt. Aus sehr viel heißem Wasser schieden sich lange, feine, seideglänzende Nädelchen ab, die ganz die Eigenschaften des Diphenylkarbinols und auch dessen Schmelzpunkt bei 68° zeigten.

Das Benzhydrylamin entsteht nach Michaelis[3]) durch Reduktion von Benzophenonphenylhydrazon mit Natrium in heißer alkoholischer Lösung, nach Balsohn und Friedel[4])

---

[1]) Siehe Seite 10.

[2]) Beilstein II, 1077. Annalen der Chemie 136, 6; 184, 174.

[3]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 26, 2168.

[4]) Bull. soc. chim. 33, 587.

durch Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2$ CH·Br, nach Goldschmidt[1]) durch Reduktion von Benzophenonoxim mit Natriumamalgam und nach Gattermann[2]) durch Erwärmen von Benzhydrilformamidin mit alkoholischem Kali.

## 6. Einwirkung von Naphtylmagnesiumbromid auf Hydrobenzamid.

### α-Phenylnaphtylmethylamin.

$$C_6H_5—CH(C_{10}H_7)—NH_2$$

Zu einer Lösung von 5,4 g Magnesium und 45,8 α-Bromnaphtalin in ca. 125 ccm trockenem Äther, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade hergestellt wurde, wurden 20 g Hydrobenzamid gefügt, wobei die dunkelbraune Lösung sich dunkelkirschrot färbte. Nachdem durch Erwärmen der Reaktion noch ein wenig nachgeholfen war, wurde der Äther abdestilliert und der braungrüne, sirupöse Rückstand mit Wasser zersetzt. Die Einwirkung desselben ging nur langsam von statten, sodaß geringe Erwärmung angebracht war. Wie üblich wurde jetzt in saurer Lösung der zurückgebildete Benzaldehyd (0,8 g) abgetrieben: gleichzeitig resultierten weiße glänzende Blättchen, welche aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt bei 79,5° hatten und als Naphtalin identifiziert wurden. Ausbeute 8,5 g. Mit Ammoniak wurde jetzt die Base frei gemacht unter Zusatz von Chlorammonium, um das Magnesium in Lösung zu erhalten. Die ätherische Lösung der Base schied schon nach geringer Konzentration flimmernde Kriställchen ab, welche als Isoamarin charakterisiert wurden. Die Flüssigkeit darf

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 19, 3232.
[2]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 31, 1772.

nicht zu weit eingeengt werden, da sich das Isoamarin in dem zurückbleibenden Öl lösen würde. Ist dieses doch geschehen, so fallen auf Zusatz von Äther die Kriställchen wieder aus. Auf diese Weise lassen sich die Körper leicht mechanisch trennen.

Das von dem Isoamarin befreite, klebrige Öl schied nach kurzem Stehen noch geringe Mengen des ersteren aus.

Das Rohprodukt des Isoamarins stellte blendend weiße, filzig vereinigte Nadeln vor, die sich aus Alkohol gut umkristallisieren lassen. Schmelzpunkt 200°. Es ist in kaltem Alkohol wenig, in heißem, ferner in Benzol und Chloroform leicht löslich, in Äther unlöslich.

Bei 15 mm Druck und 255—260° geht die primäre Base als aromatisch riechendes, gelbes, fadenziehendes Öl über, welches in Äther gelöst, schwache Petroleumfluorescens zeigte und aus Äther-Gasolin in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln kristallisierte. Das α-Phenylnaphtylmethylamin ist löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 121°. Ausbeute 11,1 g.

Über 300° destillierten noch Spuren von Isoamarin über.

Das salzsaure α-Phenylnaphtylmethylamin $C_{17}H_{15}N \cdot HCl$ fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure in feinen, weißen Nadeln aus. Schmelzpunkt 275°. Es ist schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol löslich.

0,1886 g Substanz gaben 0,0998 g AgCl.

$C_{17}H_{16}NCl$. Berechnet: 13,17% Cl. Gefunden: 13,17% Cl.

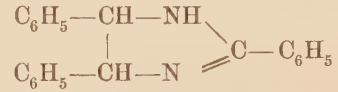
Zur weiteren Charakterisierung des α-Phenylnaphtylmethylamins wurde dasselbe mit Natriumnitrit in das α-Phenylnaphtylkarbinol $C_6H_5(C_{10}H_7)CH \cdot OH$ übergeführt, der schon von A. Lehne[1]) durch Reduktion des Naphtylphenylketon

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 13, 359.

und von Acrée[1]) durch Einwirkung von Naphtylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd gewonnen wurde. Der resultierende Körper schmolz bei 86° und gab auch die von den früheren Darstellern angegebene blauviolette Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure.

### Isoamarin.

(2 Phenyl-4, 5 trans-Diphenyl-4, 5 Dihydroimidazol.)



Der bei 200° schmelzende Körper gab bei der Analyse Daten, die auf die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ hindeuteten.

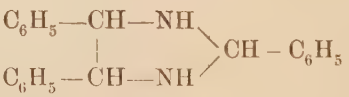
0,1873 g Substanz gaben 0,577 g $CO_2$ und 0,1024 g $H_2O$.

0,1823 g Substanz gaben bei 19° und 738 mm Druck 15,8 ccm N.

Berechnet: 84,56% C; 6,04% H; 9,40% N.
Gefunden: 84,17% C; 6,13% H; 9,68% N.

Wie Schmelzpunkt und Zusammensetzung, so zeigte die Verbindung auch alle anderen für Isoamarin in der Literatur[2]) angegebenen Eigenschaften.

So bildet sich durch Reduktion von Isoamarin mit Natrium in Alkohol ein Benzylidenderivat, das C. Triphenyltetrahydroimidazol.



0,1048 g Substanz gaben bei 19° und 744 mm Druck 8,8 ccm N.

$C_{21}H_{20}N_2$. Berechnet: 9,33% N. Gefunden: 9,44% N.

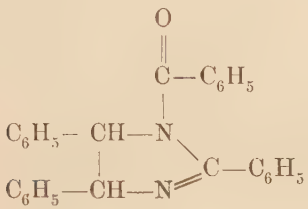
[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 37, 625.

[2]) Snape und Brook, Journal of the chemical Society, London 75, 208. Zentralblatt XII, 1, 135 (1900).

Dieses C. Triphenyltetrahydroimidazol bildete bei der Hydrolyse Benzaldehyd und r.-Diphenyläthylendiamin. Der Benzaldehydgeruch war deutlich warzunehmen.

Zur weiteren Charakterisierung des Isoamarins wurden dargestellt:

### Benzoylisoamarin.

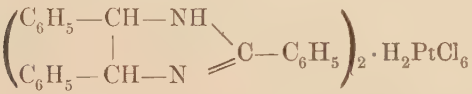


Dieses Benzoylderivat bildete sich aus dem Isoamarin nach Schotten-Baumann in kurzen, in Alkohol schwer, in Wasser fast unlöslichen Nadeln. Schmelzpunkt 288°.

0,1753 g Substanz gaben bei 18° und 733 mm Druck 11,3 ccm N.

$C_{28}H_{22}ON_2$. Berechnet: 6,97% N. Gefunden: 7,17% N.

### Platinsalz des Isoamarin[1]).



Das Salz wurde in der Weise erhalten, daß 0,5 g Substanz in wenig Alkohol gelöst unter Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure mit 10% wässeriger Platinchloridlösung versetzt wurde, wobei orangefarbene Nädelchen sich abschieden. Schmelzpunkt 236—237°.

0,203 g Substanz gaben 0,0386 g Platin.

$C_{42}H_{38}N_4PtCl_6$. Berechnet: 19,38% Pt. Gefunden: 19,01% Pt.

[1]) Beilstein, Ergänzungsband III, 19.

## 7. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Anishydramid.

### Anisyläthylamin.

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(CH_3)NH_2$$

In einem geräumigen Kolben wurden 1,3 g Magnesiumdraht mit ca. 100 ccm trockenem Äther und 7,3 g Methyljodid übergossen, und die gebildete Methylmagnesiumjodidlösung in kleinen Portionen mit 10 g Anishydramid versetzt, wobei sich die Lösung fleischrot färbte. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine sirupöse, bräunlichgrüne Masse, die mit Wasser unter heftiger Reaktion zersetzt wurde. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der rückgebildete Anisaldehyd (1,2 g) mit Wasserdampf entfernt, wobei die Flüssigkeit sich blutrot färbte. Hierauf wurde die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base ausgeäthert, und der Äther nach dem Trocknen der Lösung abdestilliert. Wasserdampf durfte wegen Phenolbildung nicht angewendet werden. Die Ausbeute eines dunkel gefärbten Öles betrug 5,6 g.

Bei 12 mm Druck und 127—131° ging ein wasserhelles, in Wasser wenig, in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösliches Öl von unangenehmen, an faule Fische erinnernden Geruch über. Dasselbe zeigte große Neigung zur Karbonatbildung. Ausbeute 3,3 g.

Die schlechte Ausbeute veranlaßte mich, die Base nochmals darzustellen. Die Ausbeute war nahezu dieselbe.

Das Chlorhydrat wurde aus der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Mit Äther fielen sehr feine, filzige Nadeln aus, die sich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht lösen. Schmelzpunkt 157°.

0,1755 g Substanz gaben bei 19° und 742 mm Druck 11,9 ccm N.

0,1877 g Substanz gaben 0,142 g AgCl.

$C_9H_{14}ONCl$. Berechnet: 7,47 % N; 18,93 % Cl.
Gefunden: 7,61 % N; 18,70 % Cl.

Das Nitrat

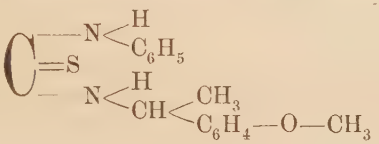
$$CH_3—O—C_6H_4—CH(CH_3)NH_2 \cdot HNO_3$$

kristallisierte nach einigen Tagen in derben Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt 114°.

0,1934 g Substanz gaben bei 23° und 735 mm Druck 23,2 ccm N.

$C_9H_{14}N_2O_4$. Berechnet: 13,08 % N. Gefunden: 13,06 % N.

### α-Phenyl-β-methoxyphenyläthylthioharnstoff.



1 g Anisyläthylamin, in wenig Alkohol gelöst, wurde mit der molekularen Menge Phenylsenföl versetzt. Nach dem langsamen Verdunsten des Alkohols blieb ein dickes, gelbes Öl zurück, das nach mehrtägigem Stehen erst durch Reiben mit einem Glasstabe plötzlich zu einer festen, bröckeligen Masse erstarrte. Aus verdünntem Alkohol kristallisierten Blättchen, die in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich sind. Schmelzpunkt 125,5°.

0,2109 g Substanz gaben 0,17425 $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}ON_2S$. Berechnet: 11,19 % S. Gefunden: 11,28 % S.

## 8. Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Anishydramid.

### Anisylpropylamin.

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_2H_5)NH_2$$

Einer Lösung von 2 Molekülen Äthylmagnesiumjodid, die durch Auflösen von 1,3 g Magnesiumdraht in 8 g Jod-

äthyl und 100 ccm trockenem Äther erhalten wurde, wurden 10 g Anishydramid zugefügt. Die fleischrot gefärbte Flüssigkeit wurde von dem Äther befreit, und die restierende, sirupöse, braungrüne Schmiere unter Kühlung mit viel Wasser zersetzt. Nachdem in saurer Lösung der Anisaldehyd (1,1 g) abgetrieben war, wurde alkalisch gemacht und die Base mit Äther extrahiert. Das von dem Äther befreite dunkle Öl wurde in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 13 g.

Bei 12 mm Druck und 136—140° resultierte ein wasserhelles, in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Wasser in Spuren lösliches Öl, dessen Geruch äußerst stark an faule Fische erinnert. Die Base neigt sehr dazu, an der Luft kohlensaures Salz zu bilden. Ausbeute 6,7 g.

Das Chlorhydrat

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_2H_5)NH_2 \cdot HCl$$

wurde in alkoholischer Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure gebildet und mit Äther in feinen, filzigen Nadeln gefällt, welche sich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht lösen. Schmelzpunkt 217,5°.

0,1775 g Substanz gab 0,124 g AgCl.

$C_{10}H_{16}ONCl$. Berechnet: 17,62% Cl. Gefunden: 17,38% Cl.

Das salpetersaure Anisylpropylamin

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_2H_5)NH_2 \cdot HNO_3$$

kristallisierte nach kurzem Stehen aus der Base, welche mit verdünnter Salpetersäure (1 : 10) übergossen war. Es bildet weiße Blättchen, die aus Wasser umkristallisiert bei 176° schmelzen. Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol löslich.

0,1965 g Substanz gaben bei 19° und 746 mm Druck 21,5 ccm N.

$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Berechnet: 12,28% N. Gefunden: 12,34% N.

Das schwefelsaure Salz

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_2H_5)NH_2 \cdot H_2SO_4$$

zeigte ein ganz besonders schönes Kristallisationsvermögen. Es bildet große glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 214°. Dargestellt wurde es durch Übergießen der Base mit verdünnter Schwefelsäure.

0,2262 g Substanz gaben 0,1952 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{17}O_5NS$. Berechnet: 12,17% S. Gefunden: 11,85% S.

### Benzoylanisylpropylamin.

$$CH_3 \cdot O—C_6H_4—CH(C_2H_5)N{<}\begin{matrix}H\\C{=}O\\|\\C_6H_5\end{matrix}$$

0,5 g Anisylpropylamin, in verdünnter Natronlauge suspendiert, schied auf Zusatz von Benzoylchlorid ein mit Kristallen durchsetztes Öl sofort ab, das aus verdünntem Alkohol bis 1 cm lange, seideglänzende zu Büscheln vereinigte Nadeln anschießen ließ. Schmelzpunkt 118°. Das Benzoylderivat ist leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, nicht in Wasser löslich.

0,134 g Substanz gaben bei 19° und 746 mm Druck 6,4 ccm N.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Berechnet: 5,2% N. Gefunden: 5,38% N.

## 9. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anishydramid.

### P.-Methoxybenzhydrylamin.

(Methyläther des $\alpha$-Amido-4-Oxydiphenylmethan.)

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)NH_2$$

Zur Darstellung der Base wurden 1,3 g Magnesiumdraht mit ca. 100 ccm trockenem Äther und 8,1 g Brombenzol am Rückflußkühler bis zum Beginn der Reaktion auf dem Wasser-

bade erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun färbte. Die so erhaltene Phenylmagnesiumbromidlösung wurde mit 10 g Anishydramid versetzt, welches kirschrote Färbung veranlaßte. Der Äther wurde abdestilliert, der braune sirupöse Rückstand nach dem Zersetzen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure mit Wasserdampf behandelt, um den Anisaldehyd (1 g) zu entfernen. Die mit Natronlauge frei gemachte Base wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und von dem Äther befreit. Es blieben 12,5 g dunkles Öl zurück, das in Vakuum fraktioniert wurde.

Bei 12 mm Druck und 102—106° resultierte ein wasserhelles, in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliches Öl von aromatischem Geruch. Ausbeute 7,1 g.

Das Chlorhydrat[1])

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)NH_2 \cdot HCl$$

kristallisierte aus Wasser in feinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt 194°.

Das Nitrat

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)NH_2 \cdot HNO_3$$

wurde in derben Blättchen erhalten, die sich leicht in Wasser, Alkohol und heißem Benzol, schwer in Chloroform lösen. Schmelzpunkt 164°.

Das Acetylderivat[2])

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)\cdot N<\begin{matrix}H\\C=O\\|\\CH_3\end{matrix}$$

kristallisierte aus verdünntem Alkohol in spießigen Nadeln. Schmelzpunkt: 158°.

Zur weiteren Charakterisierung wurden noch das Ben-

[1]) Beilstein II, 897.

[2]) Hantzsch, Kraft 24, 3512.

zoylmethoxybenzhydrylamin und das Methoxybenzhydrol dargestellt. Beide Verbindungen sind in früheren Arbeiten nicht erwähnt.

### Benzoylmethoxybenzhydrylamin.

$$CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)N<\begin{matrix}H\\C=O\\|\\C_6H_5\end{matrix}$$

0,5 g Methoxybenzhydrylamin wurde in alkalischer Suspension mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Derivat fiel sofort als bröckelige, weiße Masse aus, die aus verdünntem Alkohol kurze, farblose Nädelchen bildete. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 174°.

0,1944 g Substanz gaben bei 18° und 748 mm Druck 7,6 ccm N.

$C_{21}H_{19}O_2N$. Berechnet: 4,42% N. Gefunden: 4,45% N.

### Methoxybenzhydrol.

$$CH_3—O—C_6H_4—CH\cdot OH$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

1 g Methoxybenzhydrylamin wurde in Wasser mit etwas Salzsäure angeschüttelt und mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit erwärmt. Das sich abscheidende rotgelbe Öl wurde zweimal aus viel Wasser umkristallisiert. Es bildeten sich weiße Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Schmelzpunkt 58°.

0,110 g Substanz gaben 0,3158 $CO_2$ und 0,066 g $H_2O$.

$C_{14}H_{14}O_2$ Berechnet: 78,51% C; 6,54% H.
Gefunden: 78,29% C; 6,72% H.

Das Methoxybenzhydrylamin wurde früher schon von

Hantzsch und Kraft[1]) dargestellt und zwar durch Reduktion der beiden stereoisomeren Methoxybenzophenonoxime mit Natriumamalgam.

II. Abschnitt.

## Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzylidenalphylamine.

Angewendet wurden das Benzylidenmethylamin und das Benzylidenäthylamin. Beide wurden als Kondensationsprodukte der entsprechenden Basen mit der molekularen Menge Benzaldehyd als Öle[2]) erhalten.

### Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Benzylidenmethylamin.

#### C.-Methylbenzyl-methylamin.

(Methyl-α-phenyläthylamin.)

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

Zu einer Lösung von Magnesiumjodmethyl, die aus 2,1 g Magnesiumdraht und 11,9 g Jodmethyl in ca. 100 ccm Äther in der üblichen Weise gewonnen wurde, wurden 10 g mit Äther verdünntes Benzylidenmethylamin portionsweise in der Kälte gefügt. Daß Reaktion eingetreten, verriet die beim Berühren der Lösungen eingetretene Grünfärbung und die eben merkliche Erwärmung. Der Äther wurde abdestilliert, und der bleibende bräunlichgrüne Sirup zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Zusatz von Wasser in der Kälte wurde das Additionsprodukt zerlegt. Die Spaltung war von einer heftigen Reak-

[1]) Hantzsch, Kraft, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 24, 3512.

[2]) Zaunschirm, Annalen d. Chemie 245, 279. Beilstein III, 28.

tion begleitet. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die Base mit Ammoniak frei gemacht unter gleichzeitigem Zusatz von Chlorammonium zur Lösung der Magnesiumverbindung. Die mit Äther extrahierte Base wurde getrocknet, und dann der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende dunkel gefärbte Öl wurde in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 10,5 g.

Bei 18 mm Druck und 87° destillierte ein wasserhelles, klares Öl von aromatischem zugleich an Ammoniak erinnernden Geruch über, das sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol löst. Die Temperatur bleibt während der ganzen Dauer der Fraktion konstant. Die Base bildet an der Luft kein kohlensaures Salz, dagegen mit Salzsäure ein gut kristallisierendes Chlorhydrat

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl.$$

Dieses, aus der konzentrierten alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer lösen. Schmelzpunkt 173°.

0,2039 g Substanz gaben bei 29° und 743 mm Druck 15,9 ccm N.

$C_9H_{14}NCl$. Berechnet: 8,16% N. Gefunden: 8,31% N.

## Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Benzylidenmethylamin.

### C.-Äthylbenzyl-methylamin.

(Methyl-α-phenylpropylamin.)

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

2,1 g Magnesiumdraht und 13,1 g Äthyljodid wurden in ca. 100 ccm trockenem Äther gelöst, und der Lösung 10 g in Äther gelöstes Benzylidenmethylamin zugefügt, wobei

Grünfärbung und Erwärmen beobachtet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers, Erwärmen des braungrünen, öligen Rückstandes auf dem Wasserbade, Zersetzen des Öles mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure wurde die Base mit Ammoniak unter Chlorammoniumzusatz frei gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Lösung mit Pottasche wurde der Äther abdestilliert, und der ölige schmutziggrüne Rückstand der Vakuumfraktion unterworfen. Ausbeute 11,4 g.

Bei 20 mm Druck und 96° wurde ein wasserhelles, klares Öl von aromatischem, ammoniakartigem Geruch erhalten. Dasselbe ist in Wasser nur in Spuren, in Alkohol, Äther und Benzol dagegen leicht löslich. Es bildet an der Luft kein Karbonat. Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt das Chlorhydrat

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl$$

auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure und Äther in derben Kristallen aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, kurze weiße Nadeln bilden. Schmelzpunkt 153°.

0,1882 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm Druck 12,5 ccm N.

$C_{10}H_{16}NCl$. Berechnet: 7,55% N. Gefunden: 7,53% N.

## Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylidenmethylamin.

### Methylamino-diphenylmethan.

(as.-Diphenyl-dimethylamin.)

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

2,1 g Magnesiumdraht wurden mit 13,2 g Brombenzol und ca. 100 ccm trockenem Äther auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht, und die so erhaltene Phenylmagnesium-

bromidlösung mit 10 g in absolutem Äther gelösten Benzylidenmethylamin versetzt. Es trat Grünfärbung und Erwärmung auf. Der Äther wurde jetzt abdestilliert, und der bleibende braune Sirup noch kurze Zeit erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure wurde Ammoniak und Chlorammonium zugefügt, und die abgeschiedene Base extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen von dem Äther befreit, und das dunkel gefärbte Öl in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 14,2 g.

Das bei 20 mm Druck und 168° gewonnene, wasserhelle, klare Öl ist wenig in Wasser löslich, in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar. Die Base besitzt aromatischen Geruch. Karbonatbildung an der Luft findet nicht statt.

Das salzsaure Salz

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl,$$

aus der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure erhalten, bildet, nochmals umkristallisiert, blendend weiße, schwere Nädelchen, die in kaltem Alkohol langsam, in heißem dagegen leichter sich lösen. Ebenfalls ist das Salz schwer löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, leicht in Wasser. Schmelzpunkt 238°.

0,2012 g Substanz gaben 0,1228 g AgCl.

$C_{14}H_{16}NCl$. Berechnet: 15,2% Cl. Gefunden: 15,1% Cl.

Das salpetersaure Salz

$$CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HNO_3$$

wurde als schmieriges Öl beim Erwärmen der mit verdünnter Salpetersäure versetzten Base erhalten. Von dem Wasser befreit, schieden sich aus der alkoholischen Lösung des Öles glänzend weiße Blättchen aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt 146°.

0,2039 g Substanz gaben bei 25° und 742 mm Druck 20,3 ccm N.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$. Berechnet: 10,77% N. Gefunden: 10,83% N.

## Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Benzylidenäthylamin.

### C.-Methylbenzyl-äthylamin.

($\alpha$-Phenyl-diäthylamin.)

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Das Reaktionsgemisch von 1,8 g Magnesiumdraht, 10,7 g Jodmethyl und ca. 100 ccm Äther wurde mit 10 g in Äther gelöstem Benzylidenäthylamin in Verbindung gebracht, wodurch ein grüner Farbenumschlag und schwache Selbsterwärmung hervorgerufen wurden. Hierauf wurde der Äther abdestilliert, und das bleibende, braune, sirupöse Öl noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei heftige Wärmeentwickelung und starkes Aufschäumen beobachtet wurden, ein Beweis der jetzt teilweise erst eintretenden Reaktion. Abgekühlt und viel Wasser zugefügt, trat heftige Reaktion ein unter Bildung einer schmierigen, grünen Flüssigkeit, die mit Salzsäure angesäuert und dann mit Ammoniak und Chlorammonium versetzt, unter Lösung der Magnesiumverbindung die Base als dunkles Öl abschied. Dieses, in Äther aufgenommen, und die getrocknete Lösung von dem Äther befreit, wurde der Vakuumfraktion unterworfen. Ausbeute 9,8 g.

Bei einem Drucke von 16 mm und konstanter Temperatur von 90° wurden 9,3 g $\alpha$-Phenyldiäthylamin als wasserhelles, klares, in Wasser nur in Spuren, in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösliches Öl erhalten. Neigung zur Karbonatbildung an der Luft ist nicht vorhanden. Der Geruch ist aromatisch.

Ein sehr gut kristallisierendes Chlorhydrat

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl$$

wurde aus der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure gewonnen, das durch Äther ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert, schneeweiße, feine Nädelchen bildete, die sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol lösen. Schmelzpunkt 201°.

0,1781 g Substanz gaben bei 25° und 738 mm Druck 12,5 ccm N.

0,1593 g Substanz gaben 0,1214 g AgCl.

$C_{10}H_{16}NCl$. Berechnet: 7,55% N; 19,13% Cl.
Gefunden: 7,59% N; 18,85% Cl.

## Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Benzylidenäthylamin.

### C.-Äthylbenzyl-äthylamin.

(Äthyl-α-Phenylpropylamin.)

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Zu einer Lösung von 3,6 g Magnesiumdraht und 23,4 g Jodäthyl in ca. 100 ccm Äther wurden 10 g mit trockenem Äther verdünntes Benzylidenäthylamin gegossen. Es trat Grünfärbung und Erwärmung auf. Nach dem Abdestillieren des Solvens wurde das zurückbleibende, sirupöse Öl noch einige Zeit auf dem Wasserbade bis zur Vollendung der Reaktion erwärmt und dann gekühlt, mit Wasser versetzt. Die entstandene grüne schmierige Flüssigkeit wurde angesäuert, und dann die Base mit Ammoniak unter Chlorammoniumzusatz in Freiheit gesetzt. Diese in Äther aufgenommen, wurde nach dem Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Äthers in Vakuum fraktioniert. Ausbeute des dunkelgrünen Rohproduktes 11,9 g.

An reiner Base wurden bei einem Druck von 20 mm und einer konstanten Temperatur von 99° 10,9 g als leichtflüssiges, wasserhelles, klares Öl gewonnen. Dasselbe hat aromatischen Geruch. Die Base ist in Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis, in Wasser in Spuren löslich. An der Luft bildet die Base kein Karbonat.

Zu bemerken ist, daß bei der Darstellung dieser Base 2 Moleküle Magnesiumjodäthyl zum Unterschiede von allen anderen Basen angewandt sind, da mit 1 Molekül Magnesiumverbindung Benzylidenäthylamin nicht angegriffen wurde.

Das salzsaure Äthyl-α-Phenylpropylamin

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl,$$

dargestellt aus der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure, fiel auf Zusatz von Äther in derben Kristallen aus, welche aus Alkohol seideglänzende, lange Nadeln bildeten. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, in kaltem Benzol schwer, in heißem etwas leichter. Schmelzpunkt 180°.

0,246 g Substanz gaben bei 19° und 736 mm Druck 15,9 ccm N.

0,1841 g Substanz gaben 0,131 g AgCl.

$C_{11}H_{18}NCl$. Berechnet: 7,02% N; 17,79% Cl.
Gefunden: 7,19% N; 17,59% Cl.

## Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylidenäthylamin.

### Äthylamino-diphenylmethan.

(as.-Diphenyl-methyläthylamin.)

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

1,8 g Magnesiumdraht, 11,8 g Brombenzol und ca. 100 ccm trockener Äther wurden auf dem Wasserbade am Rückfluß-

kühler in Reaktion gebracht, und die entstandene Phenylmagnesiumbromidlösung mit 10 g Benzylidenäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich grün. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die Reaktion möglichst zu Ende zu führen. Man kühlt jetzt das Reaktionsprodukt ab, zersetzt es mit Wasser und macht mit Salzsäure sauer. Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Base mit Ammoniak gebildet, die mit Äther extrahiert wurde. Das Solvens wurde nach dem Trocknen der Lösung abdestilliert, und das zurückbleibende dunkelgrüne Öl in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 12,2 g.

Die Base destillierte bei einem Druck von 20 mm bei 175° als bräunliches Öl über, das leicht in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in Wasser löslich ist. Der Geruch ist aromatisch. Karbonatbildung findet nicht statt. Ausbeute 11,1 g.

Das Chlorhydrat

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HCl$$

bildet sich aus alkoholischer Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure. Die Lösung färbt sich dabei chlorophyllgrün und vermag auch die Haut stark zu färben. Auf Zusatz von Äther schieden sich fast quantitativ grobe, schwere, grüne Nadeln ab, die, nochmals aus Alkohol kristallisiert, blendend weiß erhalten wurden. Das Salz ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem etwas leichter löslich. Ebenfalls ist es schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform, leicht in Wasser löslich. Bei 238° bräunt sich das Salz, um bei 248° zu schmelzen.

0,1686 g Substanz gaben bei 25° und 738 mm Druck 8,8 cm N.

0,2103 g Substanz gaben 0,1194 g AgCl.

$C_{15}H_{18}NCl$. Berechnet: 5,66% N; 14,34% Cl.
Gefunden: 5,65% N; 14,03% Cl.

Das Nitrat

$$C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\cdot HNO_3$$

wurde als schmieriges Öl beim Erwärmen der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Es schied sich nach dem Entfernen des Wassers, in Alkohol gelöst, aus diesem in weißen Blättchen wieder aus, die in Alkohol und Wasser löslich sind. Schmelzpunkt 142°.

0,2024 g Substanz gaben bei 20° und 742 mm Druck 18,6 ccm N.

$C_{15}H_{18}N_2O_3$. Berechnet: 10,22% N. Gefunden: 10,26% N.

## Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Benzyliden-*α*-phenylpropylamin.

### Symmetrisches-*αα*-Diphenyldipropylamin.

$$\begin{matrix}C_6H_5(C_2H_5)CH\\C_6H_5(C_2H_5)CH\end{matrix}>NH$$

4,2 g Äthyljodid wurden mit 0,7 g Magnesiumdraht in ca. 100 ccm Äther in Reaktion gebracht, und in diese Magnesiumjodäthyllösung 6 g Benzylidenphenylpropylamin, in Äther gelöst, gegossen, wobei unter geringer Wärmeentwickelung Grünfärbung eintrat. Die vom Äther befreite Lösung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Jetzt angesäuert und Ammoniak zugefügt, schied sich das Rohprodukt der Base als dunkelgrünes Öl ab. Mit Äther extrahiert, resultierten nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels 5,9 g Öl.

Bei 16 mm Druck und 180° destillierte das Diphenyldipropylamin über. Dasselbe bildet ein hellgelbes Öl von

unangenehm an faule Fische erinnernden Geruch. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Das erhaltene Produkt ist dem bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid als sekundäre Base entstandenen Produkt vollkommen identisch. Dieses bewiesen dieselben Schmelzpunkte des Chlorhydrats und des Thioharnstoffes.

Zur Darstellung des Benzylidenphenylpropylamins wurde das im ersten Abschnitt der Arbeit erhaltene Phenylpropylamin mit Benzaldehyd kondensiert.

## Spaltungsversuche einiger dargestellten Basen in die optisch aktiven Modifikationen.

Die Versuche wurden angestellt mit dem

$\alpha$-Phenyläthylamin $C_6H_5(CH_3)CH \cdot NH_2$,

$\alpha$-Phenylpropylamin $C_6H_5(C_2H_5)CH \cdot NH_2$,

Äthyl-$\alpha$-Phenylpropylamin $C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$.

Die zu spaltenden Basen wurden mit der molekularen Menge in Wasser gelöster Rechts-Weinsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit 4 Teilen Wasser verdünnt und filtriert. Die allmählich auskristallisierenden Tartrate wurden abfiltriert, und mit Natronlauge die Basen wieder in Freiheit gesetzt. Diese vermochten weder in konzentrierter alkoholischer noch ätherischer noch als Chlorhydrate in wässeriger Lösung im Halbschattenapparat den polarisierten Lichtstrahl zu drehen.

## Tabellarische Übersicht der Siedepunkte.

| | | | |
|---|---|---|---|
| α-Phenyläthylamin . . . . . . . . . . | $C_6H_5 CH_3 > CH \cdot NH_2$ | 20 mm | 98—100° |
| α-Phenylpropylamin . . . . . . . . . . | $C_6H_5 C_2H_5 > CH \cdot NH_2$ | 18 mm | 103—105° |
| α-Phenylbutylamin . . . . . . . . . . | $C_6H_5 C_3H_7 > CH \cdot NH_2$ | 18 mm | 107—109° |
| Symmetrisches Diphenyläthylamin . . . . | $C_6H_5—CH_2$ \| $C_6H_5—CH—NH_2$ | 15 mm | 174—176° |
| Benzhydrylamin . . . . . . . . . . | $C_6H_5 C_6H_5 > CH \cdot NH_2$ | 14 mm | 168—170° |
| α-Phenylnaphtylmethylamin . . . . . . . | $C_6H_5—CH—NH_2$ \| $C_{10}H_7$ | 15 mm | 255—260° |
| Anisyläthylamin . . . . . . . . . . | $CH_3—O—C_6H_4—CH(CH_3)NH_2$ | 12 mm | 127—131° |
| Anisylpropylamin . . . . . . . . . . | $CH_3—O—C_6H_4—CH(C_2H_5)NH_2$ | 12 mm | 136—140° |
| Methoxybenzhydrylamin . . . . . . . . | $CH_3—O—C_6H_4—CH(C_6H_5)NH_2$ | 12 mm | 102—106° |
| Symmetrisches α-α-Diphenyldiäthylamin . . | $C_6H_5(CH_3)CH \; C_6H_5(CH_3)CH > NH$ | 20 mm | 169—171° |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Symmetrisches $\alpha$-$\alpha$-Diphenyldipropylamin . . | $\begin{matrix}C_6H_5(C_2H_5)CH\\C_6H_5(C_2H_5)CH\end{matrix}>NH$ | 18 mm | 178—180° |
| Symmetrisches $\alpha$-$\alpha$-Diphenyldibutylamin . . | $\begin{matrix}C_6H_5(C_3H_7)CH\\C_6H_5(C_3H_7)CH\end{matrix}>NH$ | 18 mm | 181—184° |
| Symmetrisches Tetraphenyldiäthylamin . . . | $\begin{matrix}C_6H_5—CH_2\\\vert\\C_6H_5—CH\\C_6H_5—CH\\\vert\\C_6H_5—CH_2\end{matrix}>NH$ | 15 mm | 266—268° |
| Methyl-$\alpha$-phenyläthylamin . . . . . | $CH_3—NH—CH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$ | 18 mm | 87° |
| Methyl-$\alpha$-phenylpropylamin . . . . . | $CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ | 20 mm | 96° |
| Methylaminodiphenylmethan . . . . . | $CH_3—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ | 20 mm | 168° |
| $\alpha$-Phenyldiäthylamin . . . . . | $C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$ | 18 mm | 90° |
| Äthyl-$\alpha$-phenylpropylamin . . . . . | $C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ | 20 mm | 99° |
| Äthylaminodiphenylmethan . . . . . | $C_2H_5—NH—CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ | 20 mm | 175° |

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. M. Busch für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Ich, Hermann Ludwig Leefhelm, evangelischer Konfession, wurde am 23. Mai 1878 als Sohn des praktischen Tierarztes Erich Friedrich Leefhelm und seiner Ehefrau Adeline, geb. Meyer, in Bremen geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Privatschule von W. Grobe in Bremen und auf dem dortigen Realgymnasium. Nach dreijähriger Lehrzeit bestand ich im Juni 1898 das Apothekervorexamen in Weimar. 1900/1901 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im 1. Hanseatischen Infanterieregiment Nr. 75 in Bremen. Hierauf studierte ich bis zum Schluss des Sommersemesters 1903 an der Hochschule zu Braunschweig und beendete dort am 25. Mai 1903 die Apotheker-Staatsprüfung. Die nächsten 4 Semester studierte ich in Erlangen, wo ich vorliegende Arbeit anfertigte und mich mit dem Studium der Nahrungsmittelchemie beschäftigte. Mit Beginn des nächsten Semesters wurde ich Assistent bei Herrn Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Beckurts am chem. pharmac. Institut der Hochschule zu Braunschweig. Das Colloquium fand am 14. März 1906 in Erlangen statt.